

WATER-RESISTANT ADHESIVE

Publication number: JP56127675 (A)

Also published as:

Publication date: 1981-10-06

JP59050271 (B)

Inventor(s): YAMADA TADAKAZU, TANAKA KATSUAKI, HASE YUKIMASA, TAMURA YASUO +

JP1274466 (C)

Applicant(s): HOHNEN OIL, SUGIYAMA SANGYO KAGAKU KENK, YUTAKA HORUMARIN KOGYO KK +

Classification:

- international: C08L61/00; C08L61/20; C08L61/24; C08L89/00; C09J161/00; C09J189/00; C08L61/00; C08L89/00; C09J161/00; C09J189/00; (IPC1-7). C08L61/24; C09J3/16

- European:

Application number: JP19800031035 19800312

Priority number(s): JP19800031035 19800312

Abstract of JP 56127675 (A)

PURPOSE. To prepare a low-cost adhesive having excellent water resistance and suitable for the bonding of wood, inorganic formed articles, etc., by compounding, as main components, a ketone-modified urea resin liquid, a powdery material composed mainly of proteins insoluble in water at normal temperature, an alkali or alkaline earth metal oxide or hydroxide, etc.; **CONSTITUTION.** The objective adhesive is prepared by compounding (A) 100pts.wt. of a ketone-modified urea resin liquid (e.g. a reaction product of a urea resin precondensate having a urea/formaldehyde molar ratio of 1/(1.5-12) with 0.3-3mol, based on 1mol of the urea, of ketone) with (b) pref. 5-200pts.wt. of a powdery material composed mainly of proteins insoluble in water at normal temperature (e.g. soybean flour defatted at high temperature, rapeseed cake powder defatted at high temperature, etc.), and (C) pref. 0.5-50pts.wt. of one or more compounds selected from alkali or alkaline earth metal oxide, hydroxide or basic salts (pref. oxide or hydroxide of magnesium, calcium, etc.).

DocId:34678237

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑬ 公開特許公報 (A)

昭56—127675

⑬ Int. Cl.³
C 09 J 3/16
C 08 L 61/24

識別記号 庁内整理番号
7016—4 J
7455—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)10月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑬ 耐水性接着剤

⑬ 特 願 昭55—31035

⑬ 出 願 昭55(1980)3月12日

⑬ 発 明 者 山田忠和
横浜市戸塚区影取町9

⑬ 発 明 者 田中克明
神奈川県中郡大磯町大磯2425の4

⑬ 発 明 者 長谷行正
横浜市戸塚区影取町9

⑬ 発 明 者 田村靖夫

横浜市戸塚区飯島町2632の5

⑬ 出 願 人 財団法人杉山産業化学研究所

横浜市戸塚区影取町11

⑬ 出 願 人 豊年製油株式会社
東京都千代田区大手町1の2の3

⑬ 出 願 人 豊ホルマリン工業株式会社
東京都千代田区大手町1の2の3

明 細 書

1. 発明の名称

耐水性接着剤

2. 特許請求の範囲

- (1) (イ)アミン系エポキシ樹脂、(ロ)耐水性不溶性樹脂粉末を主成分とする粉状物、および(ハ)アルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物、水酸化物あるいは塩基性塩を主体として成る耐水性接着剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルカリ性下で硬化する耐水性接着剤組成物に関するもので、その目的とするところは、木材や無機質成形物等の接着に好適な耐水性優れた安価な接着剤を提供することにある。

従来からエポキシ樹脂はアロキシアパクスの中で最も安価な樹脂であり、そのために飲食器やパーティクルボードの接着剤等によく使用されている。

エポキシ樹脂は、一般に、アルカリ性下で付着反応させ、次に酸性下で硬化反応させている。

従って、エポキシ樹脂を硬化させる際には、酸性の硬化剤を使用し、30℃～60℃の温度で硬化せしめる。

エポキシ樹脂を用いて木材を接着した場合、優れた接着強度が得られるが、耐水接着性能や耐久接着性能は十分

と無い。

そのため、高度な耐水性や耐久性が必要な場合はメラミン系を共重合させている。

しかし、メラミンは接着剤に比べて価格が高いため、メラミンを共重合した樹脂も高価になる。

エポキシ樹脂の耐水性や耐久性が不十分な理由は、樹脂を硬化させたときに使用した酸が接着剤に残留してメラミン結合の分解反応源として作用するためであり、それゆえ接着剤に残留する酸を除去するとエポキシ樹脂の硬化で接着したもので優れた耐水性と耐久性を示すようになる。

従って、エポキシ樹脂をアルカリ性下で硬化させるようにすれば優れた耐水接着性能と耐久接着性能を有する耐水性木材用接着剤が得られるばかりか、そのほとんどがアルカリ性を呈し、かつ、強度的にも比較的強い無機質成形物等の接着剤としても有効に利用できるようになる。このような観点から、本発明者はアルカリ性で硬化するアミノ樹脂の研究を進めてきた。

そして、先に、アミノ化合物1モルに対し、ホルムアルデヒド1.5～12モル、タロン0.3～5モルを共重合せしめることによりアルカリ性で硬化する炭化アミノ樹脂を製造し、特許出願した。(特願昭54—88792号)

本発明は、この先願発明におけるアルカリ硬化炭化アミノ樹脂の接着性能をさらに改善したものである。

すなわち、本発明は、(1)炭素、ホルムアルデヒドおよ

ビクタンを主成分とし、アルカリ性下で硬化する炭性ユリア樹脂系に、(ii)常温水中に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物を添え、さらに付アルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物、水酸化物もしくは塩基性塩の1種もしくは2種以上の混合物を加えて成る耐水性塗膜層である。

本発明に使用されるケトン炭性ユリア樹脂系は、例えば、後述1モルに対してホルムアルデヒドを1.5～12モルの割合で混合し、必要の圧力により加熱重合して得たユリア樹脂の初期縮合物、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン等のごく少量の1種もしくは2種以上を添加し1モル当たり0.3～3モルの割合で添加し、温度50～90℃、pH 5.5～12のアルカリ性下で共凝せしめる方法によって製造されるものである。

また、予め、炭素とホルムアルデヒド、ならびにケトンとホルムアルデヒドを別々に加熱重合しておき、これらの初期縮合物を常温または低温下で混合し、アルカリ性下で硬化せしめるようにしたケトン炭性ユリア樹脂系も使用される。

さらに、必要に応じて、前記炭性ユリア樹脂系の製造時に少量のチオ尿素、エチレン尿素、メアミン、アセトグアニジン、フェノール、レゾルシノール等の1種もしくは2種以上を添加しても本発明の効果は損なわれない。また、炭酸、アモニア、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ポリアタリル酸ソーダ、ポリアタリル酸アミド、カルボ

キシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等の1種もしくは2種以上を少量添加してもよい。

本発明における塗膜の厚さは、このケトン炭性ユリア樹脂系に常温水中に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物を加えることである。

常温水中に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物とは、常温水中に溶解したとき短時間のうちに可溶性化して著しい増粘を示すことがない蛋白質系の粉状物質のことであって、例えば、通常、増量剤として使用することのない高粘度大豆粉、高粘度飼料玉米粕粉、コーンクエン酸末、乾燥血粉、ミルクカゼイン、凝乳蛋白、固体蛋白質等のとき水中に不溶な蛋白質もしくは炭蛋白質を主成分とする粉状物があげられる。

通常の塗膜中には、増量剤として、高粘度大豆粉、卵白、血漿アルブミン等、常温水中に容易に溶解する蛋白質を主成分とする粉状物が使用されている。

しかしながら、ケトン炭性ユリア樹脂系に、これら通常使用されている常温水中に可溶な蛋白質系粉状物を添加すると、さらにアルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物、水酸化物もしくは塩基性塩を添加したときに、瞬間的に増粘し、混合液がゲル化してしまう。

しかるに、本発明のごとく、適量増量剤として使用するこのような常温水中に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物を添加すると、アルカリ金属またはアルカリ土類金属

の化合物、水酸化物もしくは塩基性塩を添加しても急激な増粘は認められず、ゆるやかに増粘して粘弾性に富む塗膜が得られる。

また、常温水中に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物は比較的安価なものが多く、増量剤のコストを引き下げたり経済的効果をもたせらる。ケトン炭性ユリア樹脂系が被塗物へ浸透して硬直してしまうのを防止するので乾燥速度の向上、常温ならびに耐水浸透性の向上に著しい効果を示す。

本発明に使用されるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物、水酸化物もしくは塩基性塩とは、リチウム、カリウム、ナトリウム等のごときアルカリ金属もしくはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のごときアルカリ土類金属の化合物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、ケイ酸塩、水素酸塩、アルミン酸塩、亜硫酸塩等の1種もしくは2種以上の混合物であって、これらアルカリ性を示す金属化合物はケトン炭性ユリア樹脂の硬化を促進する作用を有する。

これらのアルカリ性を示す金属化合物のうち、特に、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属の化合物、水酸化物は、添加した蛋白質と融合して塗膜層の耐水性を増す作用を有するので本発明の効果を一層顕著に発揮せしめる上好ましい。

また、さらに、これらの金属化合物は、銅、アルミニウム、亜鉛、鉄、クロム、モリブデン等のごとき多量金

属の化合物、水酸化物、もしくは塩基性、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩等の塩類を併用、あるいは本発明の効果は変わらない。

本発明の塗膜層は、(i)ケトン炭性ユリア樹脂系、(ii)常温水中に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物、(iii)アルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物、水酸化物もしくは塩基性塩の1種または2種以上の混合物の3成分を必須成分とするものであって、その配合割合はケトン炭性ユリア樹脂系100重量部に対して、常温水中に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物5～200重量部、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物、水酸化物もしくは塩基性塩5～50重量部とするのが好ましい。

この際、常温水中に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物の配合量が200重量部以上になると、耐水浸透性が低下し、また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物、水酸化物もしくは塩基性塩の配合量がより高濃度以上になると塗膜層の可塗布時間が著しく短くなるため実用上問題を生ずる。

本発明の塗膜層は、使用に際して小塊粉、大塊粉、末粉、コンスターチ、タピオカ粉等のごく少量の固体とする増量剤、石膏、ケイ酸土、タレー、ゼオライト、タルタ、石膏等のごく少量の充填剤、あるいはタルミ酸、ヤシ酸、木酢等のごとき有機充填剤を添加しても本発明の効果には影響がない。

さらに、酢酸ビニル樹脂、エチレン酢酸共重合樹脂、ア

クリル酸エステル樹脂等のごとき熱可塑性樹脂エマルジョンや、BHR、MBR、IR、CR等のごとき合成ゴムラテックスを添加しても差支ない。

本発明の耐水性接着剤は、合板、単板積層材、単板材、パーティクルボード、ハードボード、木質パネル等のごとき木質材料の接着剤に好適なばかりでなく、石膏ボード、石膏・ケイ酸カルシウム板、炭酸マグネシウム板、岩綿板、パルセメント板、石膏ボード、木質セメント板、発泡コンクリート板、ガラス繊維等のごとき熱硬化型樹脂の接着剤にも使用でき、寒湿水浸漬にも強力に耐え得る優れた耐水接着性能を有す。

次に本発明の実施例をあげる。

実施例1

アセトン116g、バクホルム（ホルムアルデヒド含有量13%）148g、57%ホルマリン162gを質量比の混合ラテックスにとり、洗淨しながら2%苛性ソーダ水溶液を少量ずつ滴下し、反応後のpHを8.4〜9.6（す、pH試験紙）の範囲内に調整した。

温度を70℃前後に保ちて撹拌を続け、2%苛性ソーダ水溶液を加えてpHを8.4〜9.6の範囲内に保ちながら約2時間反応を続けた。

その後、冷却して得たアセトン樹脂初期重合物を市販のメリア樹脂（塩基型）と混合し、1対1（質量比）の割合で混合して均一に混合した。このようにして得たアセトン樹脂メリア樹脂液100部

に対して、(1)常温水中に溶解する樹脂アルブミン、低濃度大豆粉等の蛋白質を主成分とする粉末、あるいは常温水中に不溶な高濃度大豆粉、低濃度炭酸ナトリウム等の蛋白質を主成分とする粉末を10部、(2)石英粉末10部、(3)水5部をそれぞれ加えて糊液を調製した。これらの糊液を常温に放置したときの状態の変化を観察した。

また、これらの糊液を厚さ2.0mm、含水率7〜8%のラワン単板の表裏面にそれぞれ150g/㎡の割合で塗布し、同じ厚さのラワン単板を横断方向が互いに直交するように重ね合わせ、10g/㎠の圧力で15分間加压終了後、温度120℃、圧力10g/㎠で25分間加熱、加压して合板を製造した。

得られた合板の接着剤引張り強さをJAS規格の弯曲試験法に準じて測定した。

以上の試験結果をまとめて表に示す。

対 照		本 発 明	
親和系粉末の種類	血球アルブミン	低濃度大豆粉	低濃度炭酸ナトリウム
	5分でゲル化	5分でゲル化	2時間加熱して中程度に
糊液の状態変化	—	—	12.7 (100)
	—	—	13.1 (100)
平均接着強度	—	—	11.2 (7)
	—	—	11.5 (12)

(注)、接着強度、単位(g/㎠)、カッコ内は本強度(%)

以上の結果から、本発明の耐水性接着剤は、常温水中に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物の使用を必須条件とするものであり、従来から増量剤として通常使用されている常温水中に可溶な蛋白質粉状物を使用した場合は接着強度が低下してしまうため本発明として適さないことがわかる。

実施例2

ケトン成分としてアセトン、メタルエステルケトン、シクロヘキサンを用い、ケトンとホルムアルデヒドの反応モル比を1対1の比率に固定し、実施例1に示した方法に準じてアセトン・ホルムアルデヒド、メタルエステルケトン・ホルムアルデヒド、シクロヘキサン・ホルムアルデヒド樹脂初期重合物の糊液を得た。これらの初期重合物を、各々、市販のメリア樹脂（塩基型）と混合し、1対1（質量比）の割合で混合し、BUCで30分間加熱して共重合反応を行った。

このようにして得た各ケトン樹脂メリア樹脂液100部に対して、常温水中に不溶なコーングルテン粉末10部、小麦粉5部、水10部、25%苛性ソーダ水溶液5部、炭酸マグネシウム10部をそれぞれ加えて糊液を調製した。

これらの糊液を厚さ2.0mm、含水率7〜8%のラワン

単板の表裏面にそれぞれ150g/㎡の割合で塗布し、同じ厚さのラワン単板を横断方向が互いに直交するように重ね合わせ、10g/㎠の圧力で15分間加压終了後、温度120℃、圧力10g/㎠で25分間加熱、加压して合板を製造した。

得られた合板の接着剤引張り強さをJAS規格の弯曲試験法に準じて測定した結果を表に示す。

なお、対照として、上記の方法によって得たアセトン樹脂メリア樹脂液100部に対して、コーングルテン粉末を加えることなく、小麦粉15部、水10部、25%苛性ソーダ水溶液5部、炭酸マグネシウム10部を加えて調製した糊液を使用した場合は接着剤引張り強さの測定結果を同時に示す。

対 照		本 発 明		対 照	
ケトン樹脂メリア樹脂液の種類	アセトン樹脂	メタルエステルケトン樹脂	シクロヘキサン樹脂	アセトン樹脂	メリア樹脂
	14.4 (100)	13.5 (100)	13.2 (100)	13.1 (100)	13.1 (100)
平均接着強度	11.6 (23)	11.4 (13)	11.1 (7)	11.2 (7)	11.5 (12)
	—	—	—	—	—

(注)、接着強度、単位(g/㎠)、カッコ内は本強度(%)

以上の結果から、本発明の耐水性接着剤は、常温水中に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物を加えないケトン

炭性ユリア樹脂系樹脂に比べて炭素強さが一説と優れており、炭素性能を大幅に改善したことがわかる。

出願人：明治薬工 妙山系薬化学研究所
新 興 製 薬 有 限 公 司
新 興 製 薬 有 限 公 司